

WEST[Generate Collection](#)[Print](#)**Search Results - Record(s) 1 through 1 of 1 returned.**☐ 1. Document ID: US 5962068 A JP 09067403 A

L2: Entry 1 of 1

File: DWPI

Oct 5, 1999

DERWENT-ACC-NO: 1997-221798

DERWENT-WEEK: 199948

COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Water-absorptive composite, e.g. for sanitary or agricultural use - comprising fibrous base carrying absorptive polymer particles obtd. by polymerisation of drops of aq. monomer soln.

INVENTOR: ITOH, K; TSUCHIYA, H ; YAMASHITA, M

PRIORITY-DATA: 1995JP-0151509 (June 19, 1995)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
US 5962068 A	October 5, 1999		000	B05D001/12
<u>JP 09067403 A</u>	March 11, 1997		011	C08F002/00

INT-CL (IPC): A61 L 15/60; B05 D 1/12; C08 F 2/00; C08 F 2/16; C08 L 7/02; C08 L 33/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09067403A

BASIC-ABSTRACT:

A water-absorptive composite (I), comprising water-absorptive polymer particles (II) supported on a fibrous base material (III), has the following properties: (1) (III) has a porosity of 50-99.5 %; (2) (II) have a primary particle dia., of 50-100 μ m; (3) (II) are supported in an amt. of 10-500 g per aq. m. of (III) and (4) (I) has a support ratio (A), defined in equation $A(\%) = ((W_o - W)/W) \text{ multiply } 100$ (i), W_o = dry wt. (g) of water-absorptive polymer in a test piece; W = dry wt. (g) of fallen water-absorptive polymer. To determine the ratio A, a sheet from test piece (60 mm by 300 mm by 0.5-20 mm thickness) is satd. with physiological saline, placed on a stone table and pressed 5 times in reciprocating motion with a smooth surface steel roller having 105 mm dia., 60 mm width and 4 kg wt. at a speed 10 cm/sec., followed by determining the dry wt. of the water absorptive polymer fallen from the test piece.

USE - (I) is useful for various sanitary materials (such as sanitary napkins or paper diapers) and for agricultural materials.

ADVANTAGE - (I) has good water-absorptivity, high water absorption rate, low content of unreacted monomers, and stably fixed, highly water-absorptive particles (II).

ABSTRACTED-PUB-NO:

US 5962068A EQUIVALENT-ABSTRACTS:

A water-absorptive composite (I), comprising water-absorptive polymer particles (II) supported on a fibrous base material (III), has the following properties: (1) (III) has a porosity of 50-99.5 %; (2) (II) have a primary particle dia., of 50-100 μ m;

(3) (II) are supported in an amt. of 10-500 g per aq. m. of (III) and (4) (I) has a support ratio (A), defined in equation $A(\%) = ((W_o - W)/W) \text{ multiply } 100$ (i), W_o = dry wt. (g) of water-absorptive polymer in a test piece; W = dry wt. (g) of fallen water-absorptive polymer. To determine the ratio A, a sheet from test piece (60 mm by 300 mm by 0.5-20 mm thickness) is satd. with physiological saline, placed on a stone table and pressed 5 times in reciprocating motion with a smooth surface steel roller having 105 mm dia., 60 mm width and 4 kg wt. at a speed 10 cm/sec., followed by determining the dry wt. of the water absorptive polymer fallen from the test piece.

USE - (I) is useful for various sanitary materials (such as sanitary napkins or paper diapers) and for agricultural materials.

ADVANTAGE - (I) has good water-absorptivity, high water absorption rate, low content of unreacted monomers, and stably fixed, highly water-absorptive particles (II).

Full Title CLS.1 SEQ.1 ATT.1

Generate Collection

Print

Term	Documents
JP-09067403-\$	0
JP-09067403-A.DWPI.	1
JP-09067403-\$.DID..DWPI.	1
(JP-09067403-\$.DID.).DWPI.	1

Display Format:

REV

Change Format

Previous Page

Next Page

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-67403

(43) 公開日 平成9年(1997)3月11日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/00	MA J		C 0 8 F 2/00	MA J
A 6 1 L 15/60			2/16	M C T
C 0 8 F 2/16	M C T		C 0 8 L 7/02	
C 0 8 L 7/02			33/02	L H T
33/02	L H T		A 6 1 F 13/18	3 0 7 A
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 11 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-136386

(22) 出願日 平成8年(1996)5月30日

(31) 優先権主張番号 特願平7-151509

(32) 優先日 平7(1995)6月19日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 土 屋 裕 義

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市総合研究所内

(72) 発明者 山 下 正 行

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市総合研究所内

(72) 発明者 伊 藤 喜 一

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 吸水性複合体およびその製造法

(57) 【要約】

【課題】 吸水性複合体およびその製造方法の提供。

【解決手段】 有機不飽和カルボン酸又はその塩を主成分とする重合性単量体の水溶液をレドックス系重合開始剤により重合を開始させることにより得られる重合進行中の反応混合物を液滴として繊維質基材に担持させ、該基材上で重合を完了させる。

【効果】 成形した繊維基材上に吸水性ポリマー粒子を任意の形状、模様に着着することができ、更に残存モノマーが少なく且つ吸水性能に優れた吸水性複合体を簡便に且つ安価に製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊維質基材上に吸水性ポリマー粒子が担持された吸水性複合体であって、下記(1)～(4)の物性値を有するものであることを特徴とする、吸水性複合体。

- (1) 基材の空隙率が50～99.5%であること、
- (2) 基材上に担持されたポリマー粒子の1次粒子径が50～1000 μ mであること、(3) ポリマー粒子の担持量が基材1m² 当り10～500gであること、
- (4) 吸水性複合体の60mm×300mのシート状 (厚さは0.5～20mm) の試料を生理食塩水で飽和吸水させたのち、ストーンテーブル上に置き、この試料上で直径105mm、巾60mm、重さ4kgの表面の滑らかな鉄製ローラーを10cm/秒の速さで5往復させたときに、試料から脱落した吸水性ポリマーの乾燥後の重量を秤量して、下式で表わした担持率(A)が60%以上であること。

【数1】

$$A(\%) = \frac{W_0 - w}{W_0} \times 100$$

ここで、W₀は試料中の乾燥時の吸水性ポリマーの重量(g)、wは脱落した吸水性ポリマーの乾燥重量(g)

【請求項2】 吸水性ポリマーを与える重合性モノマーの水溶液をレドックス系重合開始剤により重合を開始させることにより得られる重合進行中の反応混合物の液滴を繊維質基材に担持させ、該基材上で重合を完了させることを特徴とする、請求項1に記載の吸水性複合体の製造法。

【請求項3】 該基材に担持させる重合性モノマーの重合率が3～95%である、請求項2に記載の吸水性複合体の製造法。

【請求項4】 基材に担持させる重合進行中の反応混合物の液滴が、以下の第1液と第2液との気相中における混合により形成される、請求項2又は3に記載の吸水性複合体の製造法。

第1液：レドックス系重合開始剤を構成する酸化剤および還元剤のいずれか1方を含む重合性モノマー水溶液からなる液、

第2液：第1液中に含有される酸化剤もしくは還元剤の他方、または第1液中に含有される酸化剤もしくは還元剤の他方と重合性モノマー、を含む水溶液からなる液

【請求項5】 重合性モノマーが有機不飽和カルボン酸またはその塩を主成分とするものである、請求項2～4のいずれか1項に記載の吸水性複合体の製造法。

【請求項6】 重合性モノマーがカルボキシ基の20モル%以上がアルカリ金属塩またはアンモニウム塩に中和されてなるアクリル酸を主成分とする、請求項2～5のいずれか1項に記載の吸水性複合体の製造法。

【請求項7】 レドックス系重合開始剤を構成する酸化剤

が過酸化水素であり、還元剤がL-アスコルビン酸またはL-アスコルビン酸アルカリ金属塩である、請求項2～6のいずれか1項に記載の吸水性複合体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】 【発明の背景】

【発明の属する技術分野】 本発明は、吸水性複合体およびその製造法に関する。詳しくは、本発明は、吸水性に優れ、吸水速度が大きく、また未重合モノマー含有量が少なく、しかも高吸水性ポリマー粒子が繊維質基材上に安定性よく固定されている吸水性複合体およびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、紙、パルプ、不織布、スポンジ状ウレタン樹脂等は、保水剤として生理用ナプキン、紙オムツ等を初めとする各種の衛生材料および各種の農業用材料等として使用されてきた。しかし、これらの材料はその吸水量が自重の10～50倍程度に過ぎないので、多量の水を吸水又は保持させるためには多量の材料が必要であって、著しくかさ高になるばかりでなく、また吸水した材料を加圧すると簡単に水分を放出する等の欠点があった。

【0003】 この種の吸水材料の上記欠点を改善するものとして、高吸水性の種々の高分子材料が提案されている。例えば、澱粉のグラフト重合体(特公昭53-46199号公報等)、セルロース変性体(特開昭50-80376号公報等)、水溶性高分子の架橋物(特公昭43-23462号公報等)、自己架橋型アクリル酸アルカリ金属塩ポリマー(特公昭54-30710号公報等)が提案された。

【0004】 しかしながら、これらの高吸水性高分子材料は、それなりの解決を与えたものであって、その吸水性能はかなりの高いレベルによるものの、殆どが粉末状として得られるために、例えば生理用ナプキン、紙オムツ等の衛生材料として使用するにはティッシュ、不織布、綿等の基材上に均一に分散させる必要がある。しかしながら、このような方法で分散させたポリマー粉末は基材上に安定良く固定することが困難であって、分散後に一部局所に集合化することが多く、また、吸水後の膨潤ゲルも安定性良く基材上に固定されずに基材から容易に移動してしまう。このために、これを例えば紙オムツに使用したとき、放尿後の吸収体は「ごわごわ」した状態となり、極めて着用感の悪いものになってしまう。また、上記のような粉末状ポリマーを基材に分散させて吸収体を得る方法では、粉末の取扱いに伴う煩雑さおよび均一な分散を効率良く行う上でのプロセス上の問題等により、コスト的にも極めて割高となっていると解される。

【0005】 これらの問題を解決する一つの方法として、成形した繊維質基材にアクリル酸系モノマー水溶液を予め決められた模様状に施して複合体を製造し、これに電磁放射線または微粒子性イオン化放射線を照射し

て、アクリル酸系モノマーを高吸水性ポリマーに転換させることからなる吸水性複合体の製造法が報告されている(特公平3-67712号公報)。この方法によれば、上記の粉体を取り扱う上での均一な分散化および基材上への安定した固定化の点ではかなりの改良がみられるものの、モノマーを高吸水性ポリマーに転換するに当たって、電磁放射線または微粒子性イオン化放射線を使用するために、吸水性ポリマーの自己架橋化反応が極めて進み易く、その結果、吸水体としての性能、特に吸水能、が著しく小さく、通常前記粉末状高吸水性ポリマーを使用した場合に比較して半分以上になってしまう欠点があるようである。

【0006】また、特開昭60-149609号公報には、アクリル酸塩系モノマー水溶液を予め吸水性有機材料に含浸させた後、水溶性ラジカル重合開始剤または水溶性還元剤を霧状にして添加して重合させることからなる吸水性複合体の製造法が提示されている。しかしながら、この方法では、アクリル酸系モノマーを吸水性有機材料に含浸させた後、水溶性重合開始剤を添加するため、たとえ重合開始剤を霧状にしても重合開始剤は液滴としてモノマー層に到達するため、「重合むら」すなわち、モノマー層上で重合開始剤の濃度分布の違いによりアクリル酸系モノマーの重合度の違いが起こり、そのためモノマーを完全に重合させることは極めて難しく、その結果、残存モノマーが多量となって、安全上問題が多いことが危惧される。また、アクリル酸塩系モノマー水溶液を予め吸水性有機材料基材に含浸させるため、このモノマー水溶液が基材内部にまで浸透してそこで重合する結果、繊維間の毛管径を小さくして吸水速度の低下を招き、また、生成吸水性ポリマーが膨潤する際に膨潤阻害を起こす等の欠点もあると思われる。

【0007】更に、特開昭64-11675号公報には、繊維状基材に親水性アクリル系モノマーおよび親水性アクリル系ポリマーの混合物を含む液状物を不連続に塗布し、次いでこれを重合させることを特徴とする吸水性アクリル系ポリマーと繊維状基材からなる吸水性複合体の製造法が提案されている。しかし、この方法では、不連続に形成されるポリマー部域の形状および(または)大きさに制限があって、特に微細な大きさに塗布することが不可能であり、その結果、吸水性能が充分発現しない等の欠点があると思われる。

【0008】最近にいたり、繊維状基材と基材に付着した吸水性ポリマーの少なくとも一部が基材を略球状に包み込み、かつ不連続に付着してなることを特徴とする吸収物品、が提案された(特公平5-58030号公報)。この吸収物品は、上記のような問題点を内包する従来の製品を改良したものとして有意義なものと解される。

【0009】しかし、本発明者らは、この改良品にも問題点があることを見出した。すなわち、この先行技術に

係る製品は、吸水性ポリマーが略球状に基材に付着しているところ、その付着強度がその吸水膨潤時に充分ではなくて、脱落しやすいということである。また、その繊維状基材は、それが吸水性物品を対象としているにもかかわらず、親水性のものは不適當であると解される。すなわち、開示されているところによれば、この製品はモノマー水溶液を基材に噴霧して製造されているが、このモノマー水溶液はレドックス系ではない単純な過酸化触媒を配合したものであるため、重合開始が遅く、モノマー水溶液液滴が基材に到達接触する時点で十分な粘度を持っていないと考えられ、そのような生成吸水性ポリマーが基材を略球状に包み込みかつ不連続に付着した形態となるためには、基材は低粘度モノマー水溶液の「吸収」ないし「含浸」が生じない(それが生じると、同公報にいう「水かき状」の吸水性ポリマーが生じると思われる)非親水性のものであることが必要と解されるからである。

【発明の概要】

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、吸水性ポリマー粒子が担持された吸水性複合体であって、吸水性に優れ、吸水速度が大きく、且つ、高吸水性ポリマー粒子が繊維質基材上に安定性よく固定されている吸水性複合体を提供することにある。

【0011】また本発明の他の目的は、基材上に吸水性ポリマー粒子が担持された吸水性複合体を製造するに当り、前記従来技術の欠点を改良し、任意の成形した繊維基材上に高吸水性ポリマーを任意の形態、模様で固着でき、その上残存モノマーが少なく且つ吸水性能に優れ、吸水性複合体を簡便に且つ安価に製造する方法を提供することにある。

<要旨>

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記の課題を解決するために種々研究を重ねた結果得られたものであって、基材上に吸水性ポリマー粒子が特定の状態で担持された、吸水性複合体およびこの複合体を製造する方法として、前記重合性モノマー水溶液をレドックス系重合開始剤を使用して重合する際に、モノマー、生成ポリマー等を含む重合進行中の反応混合物を液滴として前記基材上に担持させ、次いで重合を進行させることにより、高吸水性ポリマーを任意の形態、模様で基材上に固着でき、更に残存モノマーが少なく且つ吸水性能に優れた吸水性複合体が簡便に且つ安価に得られるという発見に基づくものである。

【0013】すなわち、本発明による吸水性複合体は、繊維質基材上に吸水性ポリマー粒子が担持された吸水性複合体であって、下記(1)～(4)の物性値を有するものであること、を特徴とするものである。

(1) 基材の空隙率が50～99.5%であること、

(2) 基材上に担持されたポリマー粒子の1次粒子径が50~1000 μ mであること、(3) ポリマー粒子の担持量が基材1m² 当り10~500gであること、

(4) 吸水性複合体の60mm×300mのシート状(厚さは0.5~20mm)の試料を生理食塩水で飽和吸水させたのち、ストーンテーブル上に置き、この試料上で直径105mm、巾60mm、重さ4kgの表面の滑らかな鉄製ローラーを10cm/秒の速さで5往復させたときに、試料から脱落した吸水性ポリマーの乾燥後の重量を秤量して、下式で表わした担持率(A)が60%以上であること。

【0014】

【数2】

$$A(\%) = \frac{W_0 - w}{W_0} \times 100$$

ここで、W₀は試料中の乾燥時の吸水性ポリマーの重量(g)、wは脱落した吸水性ポリマーの乾燥重量(g)また、本発明による吸水性複合体の製造法は、吸水性ポリマーを与える重合性モノマーの水溶液をレドックス系重合開始剤により重合を開始させることにより得られる重合進行中の反応混合物の液滴を繊維質基材に担持させ、該基材上で重合を完了させること、を特徴とするものである。

<効果>本発明によれば、前記の問題点が解決された吸水性物品が得られる。特に、モノマー水溶液の液滴を気相中で形成させ、しかもモノマーの重合をレドックス系重合開始剤で開始させることによって、繊維質基材に到達する液滴の粘度がモノマー水溶液の粘度より十分高くなっているため、基材が親水性繊維からなるものであっても、液滴の「吸収」ないし「含浸」が生じ難い。そのうえ、本発明による吸水性複合体は、粒状に付着した吸水性ポリマーの膨潤時の脱落が少ない。

【0015】

【発明の実施の形態】

【発明の具体的説明】

【吸水性複合体の製造】

<重合性モノマー>本発明で使用する重合性モノマーは、吸水性ポリマーを与えるものである限り、そしてレドックス系開始剤によってその重合が開始されるものである限り、その種類を問わない。このモノマーは、水溶液として使用されるところから、水溶性のものでなければならないが、吸水性ポリマーを与えるモノマーは一般に水溶性である。

【0016】このようなモノマーの代表例であって、しかも本発明で使用するのにも好ましいものは、有機不飽和カルボン酸またはその塩である。具体的には、アクリル酸またはその塩、メタクリル酸またはその塩、マレイン酸またはその塩或いはイタコン酸またはその塩等が例示でき、これらは各群内および(または)各群間で混合

して用いてもよい。

【0017】この中、好ましいのはアクリル酸またはその塩、およびメタクリル酸またはその塩であり、特に好ましいのはアクリル酸またはその塩である。

【0018】本発明で吸水性ポリマーを与える重合性モノマーは、このように、好ましくは有機不飽和カルボン酸またはその塩であり、このようなモノマーの水溶液の好ましいものはこの有機不飽和カルボン酸またはその塩を主成分とするものである。ここで、「有機不飽和カルボン酸またはその塩を主成分とする」とは、有機不飽和カルボン酸またはその塩が重合性モノマーの全量に対して50モル%以上、好ましくは80モル%以上、含まれることを意味する。

【0019】有機不飽和カルボン酸の塩としては、水溶性の塩、たとえば、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩等が通常用いられる。また、その中和度は、目的に応じて適宜定められるが、アクリル酸の場合には、カルボキシル基の20~90モル%がアルカリ金属塩またはアンモニウム塩に中和されたものが好ましい。アクリル酸モノマーの部分中和度が20モル%未満であると、生成ポリマーの吸水能が著しく低下する傾向がある。

【0020】アクリル酸モノマーの中和には、アルカリ金属の水酸化物や重炭酸塩等または水酸化アンモニウム等が使用可能であるが、好ましいのはアルカリ金属水酸化物であり、その具体例としては水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムが挙げられる。

【0021】また、本発明においては、前記の有機不飽和カルボン酸以外にこれらと共重合可能な単量体、例えば(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコール(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、または低水溶性モノマーではあるが、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸アルキルエステル類等も生成吸水性樹脂の性能を低下させない範囲の量で共重合させても差し支えない。なお、ここで「(メタ)アクリル」という用語は、「アクリル」及び「メタクリル」の何れをも意味するものとする。

【0022】なお、これらのモノマーのうち吸水性ポリマーを与えるものは、有機不飽和カルボン酸またはその塩に対する補助成分としてではなく、「吸水性ポリマーを与える重合性モノマーの水溶液」の主要モノマーとして使用することができることはいうまでもない。

【0023】有機不飽和カルボン酸またはその塩、特にアクリル酸またはその塩は、それ自身で、自己架橋ポリマーを形成することがあるが、架橋剤を併用して架橋構造を積極的に形成させることもできる。架橋剤を併用すると、生成吸水性ポリマーの吸水性能が向上することがふつうである。架橋剤としては、前記モノマーと共重合可能なジビニル化合物、例えばN, N'-メチレンビス

(メタ) アクリルアミド、(ポリ) エチレングリコールジ(メタ) アクリレート類等、ならびにカルボン酸と反応し得る2個以上の官能基を有する水溶性の化合物、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル等、が好適に使用される。この中で特に好ましいのは、N, N'-メチレンビス(メタ) アクリルアミドである。架橋剤の使用量は、モノマーの仕込み量に対して0.001~1重量%、好ましくは、0.01~0.5重量%である。

【0024】上述の主成分として有機不飽和カルボン酸またはその塩を含む重合性モノマー水溶液の重合性モノマーの濃度は、20重量%以上、好ましくは25重量%以上、である。濃度が20重量%より少ないと重合後の吸水性樹脂の吸水能が十分に得られないため好ましくない。上限は80重量%程度である。

<レドックス系重合開始剤>本発明で用いられる重合開始剤は、酸化性を示すラジカル発生剤と還元剤とを組合せてなるレドックス系をなすものであり、ある程度の水溶性を示すものでなければならない。このような酸化剤としては、過酸化水素、過硫酸アンモニウムや過硫酸カリウム等の過硫酸塩、 t -ブチルハイドロパーオキシドやクメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド類などの過酸化物、その他、第二セリウム塩、過マンガン酸塩、亜塩素酸塩、次亜塩素酸塩等が挙げられるが、この中でも過酸化水素が特に好ましい。これら酸化剤の使用量は、重合性単量体に対して0.01~10重量%、好ましくは0.1~2重量%、である。

【0025】還元剤は、前記酸化剤とレドックス系を形成しうるものであり、具体的には亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、酢酸コバルト、硫酸銅、硫酸第一鉄、 γ -アスコルビン酸または γ -アスコルビン酸アルカリ金属塩等を挙げることができる。中でも γ -アスコルビン酸または γ -アスコルビン酸アルカリ金属塩が特に好ましい。これらの還元剤の使用量は、重合性単量体に対して0.001~10重量%、好ましくは0.01~2重量%、である。

<重合方法>本発明においては、吸水性ポリマーを与えるモノマーの水溶液、具体的には、有機不飽和カルボン酸またはその塩を主成分とする重合性モノマーの水溶液、にレドックス系重合開始剤を配して当該モノマーの重合を開始させ、モノマーおよび生成ポリマーを含んでなる重合進行中の反応混合物の液滴を繊維質基材に担持させ、この基材上で重合を完了させる。

【0026】このような重合方式においては、モノマー共存下にレドックス系が形成されると事実上直ちに重合が開始され、またレドックス系開始剤による重合が連鎖重合であることに相当して所定重合率に達するまでの時間、従ってモノマー水溶液の粘度が所定レベルとなるま

での時間、が比較的短かいこと、に充分配慮する必要があり、重合開始後のモノマー水溶液が所定粘度の液滴となって基材に付着するよう運転条件を選ぶ必要がある。

【0027】このような配慮の下で好ましい一つの方法は、レドックス系重合開始剤を構成する酸化剤と還元剤の一方を含む重合性モノマー水溶液からなる第1液とレドックス系重合開始剤の他方および所望により重合性モノマーを含む水溶液からなる第2液を気相中で混合することにより重合を開始させることからなる。

【0028】具体的な手段としては、例えば、第1液および第2液を、それぞれの流出方向が15度以上の角度で、しかも液柱状態で衝突するようにそれぞれ別個のノズルより噴出させる方法がある。このように両溶媒の流出方向に角度を持たせて互いに衝突させることにより、ノズルからの流出エネルギーの一部を混合に利用するのである。それぞれのノズルから流出する第1液と第2液の交差角度は、使用する重合性単量体の性状、流量比等に応じ適宜選定する。例えば、液の線速度が大きければ角度は小さくすることができる。十分な混合の効果を得るには15度以上が必要であり、特に好ましい角度は20度以上である。第1液と第2液の衝突後に液柱ができる条件であれば(詳細後記)、角度の上限は特に制限されないが、工業的装置としては120度以下、特に好ましくは100度以下、である。

【0029】この方法では、それぞれのノズルから出る第1液と第2液は2液が合流して液柱が形成されるように液柱状態で衝突させることが必要である。このように液柱状態で衝突させることにより、設定した流量比で液体の混合が可能になり、重合反応が良好に行われる。第1液と第2液が粒子状になってから衝突させたのでは混合比率が設定した流量比と異なり、好ましい結果は得られにくい。また、ノズル先端間の距離は流体が液柱状態で衝突できる範囲内で自由に設定でき、ノズルの先端が接触していてもよい。ノズルの内径は、使用する重合性単量体の性状、目的とする吸水性複合体の形状に応じて適宜選択すればよいが、好ましくは0.05~2.0mm、更に好ましくは0.1~1.0mm、の範囲である。

【0030】なお、この場合、第1液の温度は通常常温~約60℃、好ましくは常温~約40℃であり、また、第2液の温度も通常常温~約60℃、好ましくは常温~約40℃である。

【0031】このように、ノズルから噴出させたそれぞれの水溶液は、液柱状態で衝突させて両液を合体させる。合体後は液柱を形成していて、それが時間保持されるが、その後この液柱は解体して液滴となって基材上に落下する。

【0032】合体後に液柱を形成、保持する時間、液柱長さ及び液滴の大きさはノズル内径等の設定条件によって異なるが、一般に、保持時間は0.1~3秒、液柱長

さは3～50mm、液滴の大きさは直径約5～3000μm、である。

【0033】このような重合の開始および重合進行中の液滴の形成を行なう場を与える気相のガスとしては、窒素、ヘリウム、炭酸ガス等の重合に不活性なものが好ましいが、空気でもよい。また、水蒸気の場合を含め、ガス中の湿度には特に制限はない。ガスの温度条件は、室温以上、150℃以下、望ましくは100℃以下、である。ガスの流れ方向は液柱および液滴の進行方向に関して向流、並流のどちらでも良いが、液滴の気相中滞留時間を長くする必要がある場合、すなわち重合性モノマーの重合率を上げ（詳細後記）、ひいては液滴の粘度を高める必要がある場合、は向流（反重力方向）の方がよい。

【0034】基材上に落下する時点での重合率は、3～90%、好ましくは3～80%、さらに好ましくは5～70%、であるように諸条件を設定する。この重合率が余り低い場合には、基材上に落下した時に液が基材上に広がったり或いは吸収ないし含浸されたりして、任意の形態、模様、例えばドット状、に付着させることが不可能になる。また、余り高い場合には、基材との接着力が発現せず、基材と吸水性ポリマーとの固定性が悪くなる。

【0035】ノズルの径および角度、重合開始剤の種類および量、ノズルと基材との距離、気相の温度等を変えることにより、また複数組のノズルを適当な配列で使用するにより、さらにまたノズルと基材との相対位置ないし距離を経時的に変化させることにより、重合後にできた吸水性ポリマーを基材上に任意の形態、模様で施すことが可能である。形態としては、ドット状にポリマー粒子が各々独立して基材上に付着させた方が吸水性能が優れ好ましいが、目的用途によってはポリマー粒子を連続的に付着させて線状、面状に施すことも可能である。2本の対向するノズルを使用する以外の方法も可能であって、そのような場合の例として2本のノズル先端位置を揃えた結束式ノズル、一方のノズルが他方のノズルに内挿されている二重式ノズル等が挙げられる。

【0036】ノズルから噴出させたそれぞれの液の成分は液柱状態で衝突、混合した後、基材に落下する間に重合が進行し、基材上において重合の最終段階が進行するが、この重合の一部または全部を更に進行させる目的で加熱処理、紫外線ないし電子線照射処理を施してもよ

*い。重合終了の目安は、残モノマーが2000ppm以下、好ましくは1000ppm以下、である。

【0037】また、吸水性能を向上させる目的で基材上の吸水性ポリマーの表面を架橋剤により架橋させることも可能である。

＜繊維質基材＞上記の重合進行中の反応混合物を付着させるべき繊維質基材としては、「成形した」繊維質基材が好ましい。成形した繊維質基材とは、具体的には繊維をゆるく成形したパッド、カーディングまたはエア・レイニングしたウェブ、ティッシュペーパー、木綿ガーゼのような織布、メリアス地または不織布であって、特定の形状を有するものである。「成形した」繊維質基材とは、その繊維質基材を用品の中に組み込むために、切断、接合、造形等が必要になることはあるが、ウェブ形成作業は更に施す必要がないものを意味する。

【0038】基材を構成する繊維は、それが吸水性物品用であるところから、木材パルプ、レーヨン、木綿、再生セルロースその他のセルロース系繊維のような親水性繊維が好ましく、また本発明の利益を最も良く享受するものであって、このような親水性繊維を主成分とするものが本発明での特に好ましい基材である。その他にも、ポリエステル系繊維を主成分とした繊維質基材を使用することも好ましく、また他の種類の非親水性の繊維、例えば、ポリエチレン系、ポリプロピレン系、ポリスチレン系、ポリアミド系、ポリビニルアルコール系、ポリ塩化ビニル系、ポリ塩化ビニリデン系、ポリアクリロニトリル系、ポリ尿素系、ポリウレタン系、ポリフルオロエチレン系、ポリシアン化ビニリデン系繊維を主成分とした繊維質基材を使用することも可能である。

【0039】本発明のような特定の吸水性ポリマー粒子の形成/担持方式による場合には、使用する繊維質基材の空隙率も重要な因子である。すなわち本発明においては、この繊維質基材の空隙率が50～99.5%であることが必要である。空隙率が50%より小さいとポリマー粒子が基材の繊維に付着しにくく、また基材自体が堅く、一方空隙率が99.5%より大きいとポリマー粒子の繊維への担持率が低下すると共に基材自体の強度が不十分である。

【0040】ここで、基材の空隙率とは、以下の式で算出される値である。

【0041】

【数3】

$$\text{基材の空隙率 (\%)} = \frac{\text{基材の重量 (g)}}{\text{基材の面積 (cm}^2\text{)} \times \text{厚み (cm)} \times \text{真比重 (g/cm}^3\text{)}} \times 100 (\%)$$

「成形した」繊維質基材は、二次元方向に対して三次元方向が十分に小さい形状、すなわち布状ないしシート状、である。従って、基材の厚さは約0.5～2.0mm程度がふつうであり、目付量は約10～500g/m²程度がふつうである。

＜吸水性複合体の製造＞吸水性複合体の実際の製造方法を例示すると、下記のとおりである。すなわち、前記基材シートをベルトコンベアーで移送しつつ、上方から、重合性モノマー水溶液の重合が開始された重合進行中の反応混合物を担持させ、所定時間を経過させて重合を完

了させる。生成した吸水性ポリマーは水分を含んでいるから、水分除去のため乾燥処理をして、吸水性複合体の原反を得る。これを所定の形、大きさに切断し、吸水性複合体として製品化される。

【吸水性複合体】このようにして得られた吸水性複合体は、ポリマーが粒子状態で基材上に付着した構造となっており、高吸水性ポリマーの担持量としては10～500 g/m²である必要がある。担持量が10 g/m²より小さいと吸水性能が充分でなく、500 g/m²より大きいとシートが「ごわごわ」した状態となり、吸収体としての風合いを損なう。

【0042】また、吸水性ポリマーの粒子径は、約50*

$$\text{平均粒子径}(\mu\text{m}) = \frac{\text{個々のポリマー粒子径の合計}}{\text{ポリマー粒子の個数}}$$

本発明による吸水性複合体は、使用した繊維質基材固有の風合い、たとえば柔軟性、を損なうことなく、吸水性ポリマー粒子は、繊維質基材に、強固に担持されており、特に、吸水した後のゲルも繊維質基材から容易にはずれることなく固定性に優れている。

【0045】本発明による吸水性複合体吸水性ポリマーの吸水後の脱落が少ないことを特徴の一つとするものであることは前記したところであるが、その場合の吸水性ポリマー粒子の付着強度は、吸水性複合体の60mm×300mmのシート状（厚さは0.5～20mm）の試料を生理食塩水で飽和吸水させたのち、ストーンテーブル上に置き、この試料上で直径105mm、巾60mm、重さ4kgのローラーを10cm/秒の速さで5往復させたときに、試料から脱落した吸水性ポリマーの乾燥後の重量を秤量して、下式で表わした担持率（A）が60%

【0046】

【数5】

$$A(\%) = \frac{W_0 - w}{W_0} \times 100$$

ここで、W₀は試料中の乾燥時の吸水性ポリマーの重量（g）、wは脱落した吸水性ポリマーの乾燥重量（g）。

【0047】なお、本発明による吸水性複合体は乾燥時にも吸水性ポリマーの付着強度が大きい。乾燥時の付着強度は吸水性複合体の60mm×300mmのシート状（厚さは0.5～20mm）の試料をストーンテーブル上に置き、この試料上で直径105mm、巾60mm、重さ4kgのローラーを10cm/秒の速さで10往復させたときに、試料から脱落した吸水性ポリマーの重量を秤量して、下記式で表わした担持率（A'）が90%以上である、ということである。

【0048】

【数6】

*～1000μmである。粒子径が1000μmより大きいと吸水性ポリマーの性能が充分発現しない。一方、約50μmより小さいと、吸水性ポリマー粒子の基材への接着力が不充分である。

【0043】吸水性複合体に担持されている吸水性ポリマーの平均粒子径は、複合体を顕微鏡を用いて観測することにより求めるものとする。すなわち、顕微鏡視野中の吸水性ポリマー粒子の個数と個々の粒子径とを読みとり、下記式により算出する。

【0044】

【数4】

$$A'(\%) = \frac{W_0' - w'}{W_0'} \times 100$$

20 ここで、W₀'は試料中の吸水性ポリマーの重量（g）、w'は脱落した吸水性ポリマーの重量（g）。

【0049】本発明による吸水性複合体は、吸水能および吸水速度の点においても満足すべき性能を有している。生理食塩水について下式に従って示したこれらの性能については、下記実施例（および比較例）に記載したところを参照されたい（なお、下式から明らかなように、吸水能および吸水速度は、担持されている吸水性ポリマーについてのそれである）。

30 【0050】本発明によれば、吸水能は、一般に20（倍）以上、通常は30（倍）以上、であり、35（倍）以上もしばしばみられる。

【0051】吸水速度は、一般に15g/5分以上、通常20g/5分以上、であり、25g/5分以上もしばしばみられる。

【0052】また、本発明による吸水性複合体は、残留未反応モノマーの量が少ないという点でも満足すべきものである。下式に従って示した残留未反応モノマー濃度については、下記実施例（および比較例）に記載したところを参照されたい。本発明によれば残留未反応モノマー濃度は、一般に500ppm以下、通常は300ppm以下であり、100ppm以下、もしばしばみられる。

（1）生理塩水吸水能

300mlのビーカーに吸水性複合体を約1.0gおよび濃度0.9重量%の食塩水約200gをそれぞれ秤量して入れてから、約4時間放置して食塩水によってポリマーを十分に膨潤させる。次いで、100メッシュ篩で水切りをした後、下記式に従って生理塩水吸水能を算出する。

50 【0053】

【数7】

$$\text{生理塩水吸水能} = \frac{\text{吸水後の吸水性複合体の重量(g)} - \text{吸水後の基材単体の重量(g)}}{\text{吸水性複合体に担持されている吸水性ポリマー粒子の重量(g)}}$$

(2) 吸水速度

300mlのビーカーに濃度0.9重量%の食塩水約200gを秤量して入れる。次に吸水性複合体を約1.0g秤量し、上記食塩水中に入れる。5分後、100メッシュ篩で水切りをした後、そのろ過食塩水量を秤量し、上記式に示した式に基づき生理塩水吸水能を求め、これを吸水速度とする。

(3) 残留未反応重合性単量体濃度

吸水性複合体0.5gを精秤し、これを2リットルビーカー中のイオン交換水1リットルに添加し、約10時間攪拌下に充分膨潤させる。膨潤後のポリマーゲルを200メッシュ篩でろ別し、ろ過液を高速液体クロマトグラフィーにて分析する。別に既知の濃度を示す単量体標準液を作り、これにより検量線を作って絶対濃度を求める。

【0054】

【実施例】下記の実施例および比較例は、本発明を更に具体的に説明するためのものである。従って、本発明は、これらの実施例により限定されるものではない。なお、これらの例に記載の生理塩水吸水能、吸水速度、残留未反応重合性モノマー量、吸水前および吸水後の吸水性ポリマーの繊維質基材への担持強度は、前記定義に従って表示したものである。

【0055】実施例1

80重量%のアクリル酸水溶液125重量部に、48.5重量%の水酸化ナトリウム水溶液57.3重量部、水6.4重量部、架橋剤(N, N'-メチレンビスアクリルアミド)0.15重量部と更に酸化剤として30重量%の過酸化水素水溶液5.0重量部を加えて溶液Aを調製した。溶液Aのモノマー濃度は60重量%、中和度は50モル%であった。

【0056】これとは別に80重量%のアクリル酸水溶液125重量部に、48.5重量%の水酸化ナトリウム水溶液57.3重量部、水9.9重量部、架橋剤(N, N'-メチレンビスアクリルアミド)0.15重量部と更に還元剤としてL-アスコルビン酸1.5重量部を加えて溶液Bを調製した。溶液Bのモノマー濃度、中和度は溶液Aと同様であった。

【0057】図1に示した構造の内径0.13mmの2本のノズルを使用し、ノズル間角度を30度、ノズルの先端の間の距離を4mmとし、一方のノズルより前記A液、他方のノズルより前記B液を、それぞれ液温40℃に加熱し、それぞれ流速5m/秒となるようにポンプで供給した。

【0058】A液及びB液はノズルを出たところで合流し、約10mmほど液柱を形成した後、液滴となって空気(60℃)の上昇気流中を落下した。この液滴をノズルの先端より下方100cmに設置したポリプロピレン/ポリエチレン製不織布(空隙率98%、目付量:100g/m²)上に受け、担持させた吸水性ポリマーの含水率が5%になるまで乾燥し、ポリマー担持量として200g/m²が施された吸水性複合体Aを得た。結果は、表1に示す通りであった。

【0059】実施例2

実施例1において、溶液Aを80重量%のアクリル酸水溶液125重量部に、48.5重量%の水酸化カリウム80.4重量部、水2.0重量部、架橋剤(N, N'-メチレンビスアクリルアミド)0.15重量部と更に酸化剤として30重量%の過酸化水素水溶液5.0重量部を加えて調製し、溶液Bを80重量%のアクリル酸水溶液125重量部に、48.5重量%の水酸化カリウム80.4重量部、水5.5重量部、架橋剤(N, N'-メチレンビスアクリルアミド)0.15重量部と更に還元剤としてL-アスコルビン酸1.5重量部を加えて調製した以外は実施例1と同様の操作を行い吸水性複合体Bを得た。結果は、表1に示す通りであった。

【0060】実施例3

実施例1においてポリプロピレン/ポリエチレン製不織布(空隙率98%、目付量:100g/m²)に代えてポリエステル製不織布(空隙率95%、目付量:100g/m²)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行って、吸水性複合体Cを得た。結果は、表1に示す通りであった。

【0061】実施例4

実施例1においてポリプロピレン/ポリエチレン製不織布(空隙率98%、目付量:100g/m²)に代えてレーヨン製不織布(空隙率90%、目付量:100g/m²)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行って、吸水性複合体Dを得た。結果は、表1に示す通りであった。

【0062】実施例5

実施例1において得られた吸水性複合体Aに1000mJ/cm²の紫外線を照射して、吸水性複合体Eを得た。結果は、表1に示す通りであった。

【0063】実施例6

実施例1において使用したA液及びB液を使用し、図1に示した構造の0.20mmの2本のノズルを使用し、ノズル間角度を30度、ノズルの先端の間の距離を4m

mとし、一方のノズルより前記A液、他方のノズルより前記B液を、それぞれ液温40℃に加温し、それぞれ5m/秒となるようにポンプで供給した。

【0064】A液及びB液はノズルを出たところで合流し、約20mmほど液柱を形成した後、液滴となって窒素雰囲気中(70℃)を落下した。この液滴をノズルの先端より下方30cmに設置したポリプロピレン/ポリエチレン製不織布(空隙率98%、目付量:100g/m²)上に受け、その際にこの不織布を前後左右に移動させて、吸水性ポリマー粒子がポリプロピレン/ポリエチレン製不織布上に線幅2mm、間隔5mmの格子状模様を形成するようにし、その後、吸水性ポリマーの含水率が5%になるまで乾燥して、ポリマー担持量として200g/m²が施された吸水性複合体Fを得た。結果は、表1に示す通りであった。

【0065】実施例7

実施例1において溶液Aを80重量%のアクリル酸水溶液100重量部に、無水マレイン酸27.4重量部、48.5重量%の水酸化ナトリウム68.9重量部、水18.0重量部、架橋剤(N,N'-メチレンビスアクリルアミド)0.15重量部と酸化剤として30重量%の過酸化水素水溶液5.0重量部を加えて調製し、溶液Bを80重量%のアクリル酸水溶液100重量部に、無水マレイン酸27.4重量部、48.5重量%の水酸化ナトリウム68.9重量部、水21.5重量部、架橋剤(N,N'-メチレンビスアクリルアミド)0.15重量部と還元剤としてL-アスコルビン酸1.5重量部を加えて調製した以外は実施例1と同様の操作を行って、吸水性複合体Gを得た。結果は、表1に示す通りであった。

【0066】比較例1

実施例1で調製した溶液Aを液温40℃に加温し、内径0.13mmのノズルを使用して、流速5m/秒になるようにポンプで供給した。

【0067】溶液Aはノズル先端から、液柱を形成した後、液滴となって空気(60℃)の上昇気流中を落下した。この液滴をノズルの先端より下方100cmに設置したポリプロピレン/ポリエチレン製不織布(空隙率98%、目付量:100g/m²)上に受け、更に、実施例1で調製した溶液Bを溶液Aと同じ操作で散布した。

【0068】基材上で溶液Aと溶液Bが反応し、重合が進行して吸水性ポリマーが形成された。これを含水率が5%になるまで乾燥して、ポリマー担持量として200g/m²が施された吸水性複合体Hを得た。結果は、表1に示す通りであった。

【0069】比較例2

実施例1において、ポリプロピレン/ポリエチレン製不織布の位置をノズルの先端より下方800cmに設置した以外は、実施例1と同様の操作を行って、吸水性複合体Iを得た。結果は、表1に示す通りであった。

【0070】比較例3

80重量%のアクリル酸水溶液125重量部に、48.5重量%の水酸化ナトリウム水溶液57.3重量部、水9.9重量部と架橋剤(N,N'-メチレンビスアクリルアミド)0.15重量部を加えて、溶液Aを調製した。溶液Aのモノマー濃度は60重量%、中和度は50モル%であった。

【0071】この溶液Aから酸素を除去するため、窒素ガスを通気した後、滴下ノズルによりレーヨン製不織布(空隙率90%、目付量:100g/m²)上に線状に施し、その後5メガラドの電子線を照射し、更に生成した吸水性ポリマーに含まれる水分を除去するため乾燥炉を通過させて、ポリマー担持量として200g/m²が施された吸水性複合体Jを得た。結果は、表1に示す通りであった。

【0072】比較例4

80重量%のアクリル酸水溶液125重量部に、48.5重量%の水酸化ナトリウム水溶液57.3重量部、水9.9重量部と更に架橋剤(N,N'-メチレンビスアクリルアミド)0.15重量部を加えて、溶液Aを調製した。溶液Aのモノマー濃度は60重量%、中和度は50モル%であった。

【0073】この溶液Aから酸素を除去するため、窒素ガスを通気した後、散布ノズルによりレーヨン製不織布(空隙率90%、目付量:100g/m²)上に散布した後、0.4%過硫酸アンモニウム水溶液、0.2%亜硫酸水素ナトリウム水溶液をそれぞれ超音波霧化装置で霧化した雰囲気中に20秒間づつ保持して、重合反応を開始させた。更に、同じく窒素雰囲気中で60分間保持し、次に生成した吸水性ポリマーに含まれる水分を除去するため乾燥炉を通過させて、ポリマー担持量として200g/m²が施された吸水性複合体Kを得た。結果は、表1に示す通りであった。

【0074】比較例5

平均分子量250000のポリアクリル酸ナトリウム90重量部及びアクリル酸24重量部からなる混合物、過硫酸アンモニウム0.7重量部及び架橋剤(N,N'-メチレンビスアクリルアミド)0.08重量部を脱イオン水118重量部に溶かして、均一で粘稠な溶液Aを調製した。

【0075】この溶液Aを口径500μmφのノズルによりレーヨン製不織布(空隙率90%、目付量:100g/m²)上に点状に施した後、窒素置換した80℃の乾燥機中で重合を行って、ポリマー担持量として200g/m²が施された吸水性複合体Lを得た。結果は、表1に示す通りであった。

【0076】比較例6

80重量%のアクリル酸水溶液125重量部に、48.5重量%の水酸化ナトリウム水溶液80.2重量部、水98.3重量部、架橋剤(N,N'-メチレンビスアクリルアミド)0.15重量部を加えて、溶液Aを調製した。溶液Aのモノマー濃度は60重量%、中和度は50モル%であった。

リルアミド) 0.15重量部と重合開始剤として過硫酸ナトリウム3.0重量部を加えて、溶液Aを調製した。溶液Aのモノマー濃度は4.0重量%、中和度は7.0モル%であった。

【0077】この溶液Aから酸素を除去するため、窒素ガスを通気した後、滴下ノズルによりこの溶液Aをポリプロピレン/ポリエチレン製不織布(空隙率98%、目*

*付量: 100 g/m^2) 上に均一に噴霧した。溶液Aを施した不織布を窒素置換した70℃の乾燥機中で20分間放置して重合を行い、更に100℃で減圧乾燥して、ポリマー担持量として 200 g/m^2 が施された吸水性複合体Mを得た。結果は、表1に示す通りであった。

【0078】

【表1】

表 1

実施例/比較例	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
吸水性複合体	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
基材への吸水性ポリマーの付着状態	ドット状	ドット状	ドット状	ドット状	ドット状	格子状	ドット状	面状基材に一部含浸	ドット状	面状基材に一部含浸	面状基材に一部含浸	ドット状	ドット状
ポリマー粒子の平均粒子径 (μm)	200	250	230	300	200	400	200	粒子形不成	180	粒子形不成	粒子形不成	5000	500
生薬含水率 (g/g)	35	34	36	38	34	34	34	13	27	15	18	17	29
吸水速度 (g/d)	23	22	24	28	26	18	22	4	17	5	3	5	10
残留未反応重合性単量体濃度 (g/mol)	200	200	200	200	80	300	250	8000	150	3000	3500	500	2500
吸水性ポリマーの繊維質基材への相持強度 (%)	98	97	98	96	95	92	99	70	30	60	65	80	90
吸水性ポリマーの繊維質基材への相持強度 (N)	85	80	90	92	89	78	91	55	20	45	50	65	50

【0079】

【発明の効果】本発明の方法によれば、成形した繊維基材上に高吸水性ポリマー粒子を任意の形状、模様に着することができ、更に残存モノマーが少なく且つ吸水性能に優れた吸水性複合体を簡便に且つ安価に製造することができることは、発明の概要の項において前記したところである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法を実施するためのノズル構造の一例及び本発明方法の一実施態様を示す図である。

【符号の説明】

- 1 第1液用ノズル
- 2 第2液用ノズル
- 3 A液

4 B液

【図1】

